Elektrolyse von Salzen der Önanthsäure für sich oder im Gemisch mit Nitraten

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Oskar Leupin
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Elektrolyse von Salzen der Önanthsäure für sich oder im Gemisch mit Nitraten

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Oskar Leupin

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 21. April 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard*,
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn *Oskar Leupin* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 21. April 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„DIE ELEKTROLYSE VON KALIUM-OENANTHIAT"
„DIE ELEKTROLYSE VON OENANTHIAT-NITRAT-GEMISCH"
„DIE THERMOLYSE VON DI-OENANTHOYL-PEROXYD"

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXI, Fasciculus Tertius, 1938.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0020

Elektrolyse von Salzen der Önanthsäure für sich oder im Gemisch mit Nitraten.

1. Einleitung.

Im Zusammenhang mit den Mischelektrolysen von fettsauren Salzen mit Nitraten[1]) und in Ausdehnung dieser Untersuchungen auf höhere Homologe prüften wir das Verhalten eines Gemisches von Natriumönanthiat (-n-heptylat) mit Natriumnitrat. Die in den ersten Versuchen erhaltenen Ergebnisse bewogen uns, zunächst die Elektrolyse der Önanthsäure selbst, über die nur ältere Beobachtungen vorlagen[2]), nochmals zu untersuchen, und ausserdem das Di-önanthoyl-peroxyd darzustellen und zu zersetzen. Als auffallendstes Ergebnis der Elektrolysen, sowohl des Önanthiats allein als seiner Mischung mit Nitrat, sei die Bildung eines Dodecanols hervorgehoben.

2. Elektrolyse von Kaliumönanthiat.

In Anlehnung an die Vorschriften von *H. Hofer* und *M. Moest*[3]) wurden 25 g Kaliumönanthiat, 5 g Kaliumcarbonat und 4,5 g Kaliumbicarbonat zu 125 cm³ gelöst (die Lösung war 1,2-n. an Önanthiat, 0,578-n. an K_2CO_3 und 0,72-n. an $KHCO_3$) und in einem weiten Reagenzglas zwischen einer Platinblechanode und einer wasserdurchflossenen, als Kühler dienenden Kupferrohrkathode elektrolysiert. Zur Verhinderung des Schäumens wurde der Elektrolyt von Anfang an mit einer Schicht von 2 cm³ n-Dodecan bedeckt. Temperatur 18°; Strommenge 780 statt 478,8 Amp.-Min.

Die entweichenden Gase passierten eine mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid beschickte, mit *Raschig*-Ringen gefüllte, schräg nach oben gerichtete Röhre, wo sich im Verlauf von 8 Elektrolysen 6 g rohes Dibromhexan, entsprechend 2,068 g Hexen I ansammelten. Nach der Entfärbung mit Natriumthiosulfat wurde der bromierte Kohlenwasserstoff über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Sdp.$_{18\ mm}$ 89—91°; D_{22}^{21} 1,5677.

0,1848; 0,1715; 0,1070 g Subst. gaben 0,2827; 0,2625; 0,1643 g AgBr

$C_6H_{12}Br_2$ Ber. Br 65,53 Gef. Br 65,10; 65,13; 65,34%

Sehr wahrscheinlich liegt nur 1,2-Dibromhexan II vor, das nach *Claude C. Schmidt* und *Cecil E. Board*[4]) den Sdp.$_{18\ mm}$ 89—90°

[1]) *Fr. Fichter* und Mitarbeiter, Helv. **18**, 18, 549, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936); **20**, 156, 1578 (1937).

[2]) *C. A. Wurtz*, A. **96**, 371 (1885); *C. Schorlemmer*, A. **136**, 263 (1865); **161**. 277 (1872); *Brazier, Gossleth*, A. **75**, 265 (1850); *P. Rohland*, Z. El. Ch. **4**, 120 (1897).

[3]) A. **323**, 284 (1902). [4]) Am. Soc. **54**, 751 (1932).

besitzt, während das isomere 2,3-Dibromhexan III nach denselben Autoren unter 16 mm bei 90°, das 3,4-Dibromhexan IV unter 13 mm bei 80—81° siedet. Das spez. Gewicht lässt auch auf 1,2-Dibromhexan schliessen, während die Dichten der Isomeren höher liegen:

II $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$
1,2-Dibrom-hexan
D_4^{20} 1,5774

III $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$
2,3-Dibrom-hexan
D_4^{20} 1,5812

IV $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$
3,4-Dibrom-hexan
D_4^{20} 1,6017

Da wir, wie unten erörtert werden wird, unter anderem Hexanol-(2) als Produkt der Elektrolyse erhielten, haben wir die isomeren Dibromhexane in Betracht gezogen.

Das auf dem wässrigen Elektrolyten schwimmende Öl wog, nach Abzug des Dodecans, das wir des Schäumens wegen von Anfang an zugesetzt hatten, noch über 100 g (aus 8 Elektrolysen). Es wurde zunächst mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wodurch sich 1,8 g feste Bisulfitverbindung abschieden. Nach der Zersetzung der einen Hälfte dieser Verbindung mit Natriumcarbonat wurde das mit Wasserdampf überdestillierte Öl mit Dimedon[1]) zur Reaktion gebracht, wobei das Dimedonderivat des n-Hexanals X entstand. Smp. 108° [2]).

4,370; 4,240 mg Subst. gaben 11,670; 11,340 mg CO_2 und 3,750; 3,620 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_4$ Ber. C 72,87 H 9,46%
Gef. „ 72,83; 72,94 „ 9,60; 9,55%

Aus der zweiten Hälfte der Bisulfitverbindung wurden ebenfalls die Carbonylverbindungen in Freiheit gesetzt und nach *L. Semichon* und *M. Flanzy*[3]) mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung behandelt, wobei Aldehyde in kurzer Zeit zu Säuren oxydiert werden, während Ketone aus sekundären Alkoholen unverändert bleiben. Das nach dem Alkalischmachen abgehobene Öl gab ein Semicarbazon vom Smp. 122°, entsprechend dem Hexanon-(2) XI, dessen Semicarbazon nach *A. Michael*[4]) bei 118°, nach *L. Bouveault* und *R. Loquin*[5]) bei 127°, nach *Nic. Kijner*[6]) bei 120—122° schmilzt. Die durch Oxydation des Hexanals entstandene Säure war Capronsäure, nachgewiesen als p-Toluidid, Smp. 73° [7]).

Der Hauptteil des Elektrolysenöls, der mit Natriumbisulfit nicht reagiert hatte, wurde nun fraktioniert:

[1]) *D. Vorländer* und Mitarbeiter, Z. anal. Ch. **77**, 241—268 (1929).
[2]) *C. H. Kao, J. Y. Yen*, Sc. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. [A] **1**, 185 (1932), Smp. 108,5°.
[3]) C. r. **195**, 254 (1932).
[4]) Am. Soc. **41**, 416 (1919).
[5]) Bl. [3] **31**, 1156 (1904).
[6]) J. pr. [2] **64**, 115 (1901).
[7]) *Ph. W. Robertson*, Soc. **115**, 1221 (1919), Smp. 73°.

1) Sdp.$_{750\,mm}$ 45—62°, 1,2 g, Vorlauf, enthält etwas Hexen; 2) Sdp.$_{750\,mm}$ 120—140°, 1,4 g; 3) Sdp.$_{750\,mm}$ 140—180°, 2,0 g; 4) Sdp.$_{15\,mm}$ 80—100°, 84,5 g; 5) Sdp.$_{15\,mm}$ 100 bis 115°, 8,1 g; 6) Sdp.$_{15\,mm}$ 115—130°, 2,2 g; 7) Sdp.$_{15\,mm}$ 131—134°, 3,8 g; 8) Rückstand, braun, destilliert nicht unzersetzt, 4,5 g.

Fraktion 2) roch nach Hexylalkohol, gab aber starke Jodoformreaktion und war demnach oder enthielt den sekundären Alkohol Hexanol-(2) IX.

Hexanol-(2) siedet nach *G. Ponzio*[1]) unter 745 mm bei 139,5°, nach *N. Zelinski* und *E. Przewalski*[2]) unter 732 mm bei 138—139°, währenddem Hexanol-(1) nach *A. Zander*[3]) wesentlich höher, bei 156,4—156,8°, nach *M. Willcox* und *R. F. Brunel*[4]) unter 760 mm bei 155,2—155,7° siedet.

Durch Oxydation mit Chromtrioxyd entstand Hexanon-(2) XI, dessen Semicarbazon, mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 122° schmolz (s. o. Literaturangabe).

4,095; 4,605 mg Subst. gaben 8,090; 9,120 mg CO_2 und 3,535; 3,965 mg H_2O
3,375; 4,170; 3,328 mg Subst. gaben 0,7252; 0,8996; 0,7890 cm² N_2 (18°, 712 mm; 18° 712 mm; 21°, 737 mm)

$C_7H_{15}ON_3$	Ber. C 53,46	H 9,62	N 26,74%
	Gef. „ 53,88; 54,01	„ 9,66; 9,63	„ 23,61; 23,71; 26,69%

Fraktion 3) roch nach dem primären Hexanol-(1) VIII, zeigte bei erneutem Fraktionieren den Sdp.$_{750\,mm}$ 148—154° (1,55 g), lieferte einen Carbanilsäure-ester vom Smp. 42°[5]) und erwies sich somit als im wesentlichen aus Hexanol-(1) bestehend.

Fraktion 4), die Hauptfraktion, besteht aus Dodecan V; ebenso Fraktion 5), von der 1 g vom Sdp.$_{15\,mm}$ 112—118° der Fraktion 6) zugeteilt wurde.

Trotzdem wir in bicarbonatalkalischer Lösung elektrolysierten, um nach *Hofer* und *Moest* Alkohole zu gewinnen, so beanspruchte doch immer noch die *Kolbe*'sche Elektrosynthese mit beinahe 90% Ausbeute den Hauptanteil von Stromarbeit und Material.

Fraktion 6) wurde mit 2-n. methylalkoholischer Kalilauge 24 Stdn. lang im Einschmelzrohr auf 128° erwärmt und gab neben viel Dodecan 0,15 g eines unter 160° siedenden Alkohols, der mit Chromtrioxyd zu Hexanon-(2) XI oxydiert wurde; Semicarbazon Smp. 122°. Aus der alkalischen Verseifungsflüssigkeit wurde Önanthsäure gewonnen. Die Fraktion 6) enthält also (ausser dem schwer abtrennbaren Dodecan) Önanthsäure-hexyl-(2)-ester VII, Sdp.$_{17\,mm}$ 127° nach *R. H. Pickard* und *J. Kenyon*[6]), während der Önanthsäure-hexyl-(1)-ester VI nach *H. Rheinboldt, O. König* und *R. Otten*[7]) etwa 10° höher siedet, Sdp.$_{19\,mm}$ 137°, und erst in der nächsten Fraktion 7) steckte.

---

[1]) G. **31**, I. 404 (1901).
[2]) Ж. **40**, 1105 (1908).
[3]) A. **224**, 82 (1884).
[4]) Am. Soc. **38**, 1837 (1916).
[5]) *L. Bouveault* und *G. Blanc*, C. r. **138**, 149 (1904), Smp. 42°.
[6]) Soc. **105**, 852 (1914).
[7]) A. **473**, 249ff. (1929).

Fraktion 7) machte den Eindruck eines einheitlichen Stoffes und wurde darum analysiert.

4,445; 4,700 mg Subst. gaben 12,080; 12,745 mg CO_2 und 5,030; 5,310 mg H_2O

$C_{13}H_{26}O_2$ Ber. C 72,84 H 12,23%
Gef. „ 74,12; 73,95 „ 12,66; 12,64%

Es zeigte sich somit, dass Önanthsäure-hexyl-(1)-ester VI vorlag, aber immer noch mit ca. 10% Dodecan verunreinigt, wodurch der Gehalt an Kohlenstoff sowie an Wasserstoff in die Höhe getrieben wird.

Fraktion 8). Das braune Öl wurde im Einschmelzrohr mit 20 cm^3 2-n. methylalkoholischer Kalilauge 24 Stdn. lang bei 120° verseift. Der in Alkali unlösliche Anteil zeigte noch keinen einheitlichen Siedepunkt (Sdp. $_{17\ mm}$ 120—150°). Die Elementaranalyse liess auf ein mit Dodecan verunreinigtes Dodecanol XIII schliessen. Um den Alkohol vom Kohlenwasserstoff zu befreien, wurde die Substanz mit einem Überschuss von Methyl-magnesium-jodid behandelt, wobei unter Entwicklung von Methan das *Grignard*-Salz des vorliegenden höheren Alkohols entstand. Durch Erhitzen der Mischung in einem tiefen Vakuum auf über 100° wurde das Dodecan entfernt; der Rückstand, mit Wasser zersetzt, gab einige Öltropfen, ca. 0,3 g, deren Elementaranalyse nun annähernd zur Formel $C_{12}H_{26}O$ führte.

4,845; 4,425 mg Subst. gaben 13,565; 12,420 mg CO_2 und 5,885; 5,390 mg H_2O

$C_{12}H_{26}O$ Ber. C 77,34 H 14,07%
Gef. „ 76,36; 76,55 „ 13,59; 13,63%

Die Bildung eines Dodecanols bei der Elektrolyse der Önanthsäure ist überraschend, und wir waren darum bestrebt, diese Beobachtung völlig sicherzustellen. Da die Ausbeute an dem Körper niedrig ist, so wurde eine neue Elektrolysenreihe angesetzt unter Verwendung von im ganzen 1,3 kg Önanthsäure, wobei in 21 Versuchen je 75 g Kaliumönanthiat mit den entsprechenden Mengen von Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat verarbeitet wurden. Das Elektrolysenöl ergab bei der fraktionierten Destillation 9,64 g einer höchsten Fraktion, aus der nach Verseifung und nach Behandlung mit Methyl-magnesium-jodid 2,15 g fast reines Dodecanol vom Sdp. $_{13\ mm}$ 118—120° gewonnen wurden.

4,610; 4,500 mg Subst. gaben 13,170; 12,835 mg CO_2 und 5,825; 5,680 mg H_2O

$C_{12}H_{26}O$ Ber. C 77,34 H 14,07%
Gef. „ 77,91; 77,79 „ 14,14; 14,12%

Alle Bemühungen, aus diesem Alkohol ein krystallisiertes Derivat darzustellen, wobei unter anderem Phenylisocyanat, 4'-Jod-biphenyl-4-isocyanat[1]) und 3,5-Dinitrobenzoylchlorid[2]) verwendet wurden, sind bis jetzt gescheitert; es entstanden nur flüssige oder schlecht krystallisierbare Abkömmlinge. Das Dodecanol — vielleicht ist es ein Ge-

[1]) *Sin'iti Kawai*, Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. **13**, 260 (1930); *Sin'iti Kawai, Kunisaburo Tamura*, ibidem **13**, 270 (1930).

[2]) *T. Reichstein*, Helv. **9**, 799 (1926).

misch von Isomeren — ist tertiär, es reagiert nicht mit Phtalsäure-anhydrid. Seine Bildung ist vergleichbar der Entstehung eines Decanols bei der Elektrolyse von Kaliumcapronat[1]).

3. Überblick über die Ergebnisse der Elektrolyse des Kaliumönanthiats.

Wir stellen die sämtlichen bei der Elektrolyse des Kaliumönanthiats gewonnenen Verbindungen in einer Formeltabelle zusammen und möchten dazu folgendes bemerken.

Abgesehen von der Vorstellung über die Primärprodukte der Elektrolyse[2]) kann man sich fragen, ob die Hexanole bei der *Hofer* und *Moest*'schen Reaktion unmittelbar als solche oder erst durch Addition des Hexens an Önanthsäure und Verseifung der Ester entstehen[3]); wir haben in folgendes Schema die letztere Hypothese aufgenommen.

Um die Bildung des Dodecanols zu verstehen, muss man annehmen, dass das Hexen sich an Hexyl-ester, z. B. an Hexyl-nitrat oder an Hexyl-önanthiat addiert, unter Bildung von XII,

$$C_6H_{12} + C_6H_{13}O\cdot Ac = C_{12}H_{25}O\cdot Ac \quad (XII)$$

woraus durch Verseifung Dodecanol $C_{12}H_{26}O$ hervorgeht.

Derartige Additionen, die sich nach *M. Berthelot* oder nach *Ipatieff* in der Hitze und bei Ausschluss des Wassers vollziehen, verlaufen hier unter dem Einfluss der Anode[4]).

Da die Bildung der Alkohole mit der verdoppelten Kohlenstoffatomzahl bei den Mischelektrolysen mit Nitrat reichlicher und viel allgemeiner (s. u. und Literatur am Anfang) eintritt als bei den Elektrolysen der fettsauren Salze allein (wo sie erst von der Capronsäure an beobachtet wurde), so vollzieht sich offenbar die Addition von Alken an Alkylnitrat leichter als die Addition von Alken an einen Fettsäure-alkylester.

4. Mischelektrolysen von Natriumönanthiat mit Natriumnitrat.

In Anlehnung an die früher beschriebenen Mischelektrolysen wurden die Versuche folgendermassen durchgeführt:

Der Elektrolyt bestand aus 160 cm³ einer 2-n. Natriumönanthiatlösung mit soviel Natriumnitrat, dass sie daran n. war; eine Platinanode von 20 cm² Oberfläche und ein Glasrührer befanden sich im Anodenraum. Die Stromstärke war 2 Amp., die anodische Stromdichte somit 0,1 Amp./cm², die Temperatur 25°, die Strommenge 20 Amp.-Stunden. Die Anodentonzelle war umgeben von einer zweiten, weiteren Tonzelle mit n. Natriumnitratlösung, welche an Natriumbicarbonat gesättigt war; im äussersten Glasgefäss befand sich eine Blei-Kühlschlange als Kathode, in 2-n. Natriumcarbonatlösung. Die Ausbeute an Neutralöl betrug ca. 10 cm³ bei jedem Versuch. Während der Elektrolyse wurde durch Einwerfen von festem Natriumbicarbonat in den Anolyten die Reaktion der Lösung alkalisch erhalten.

---

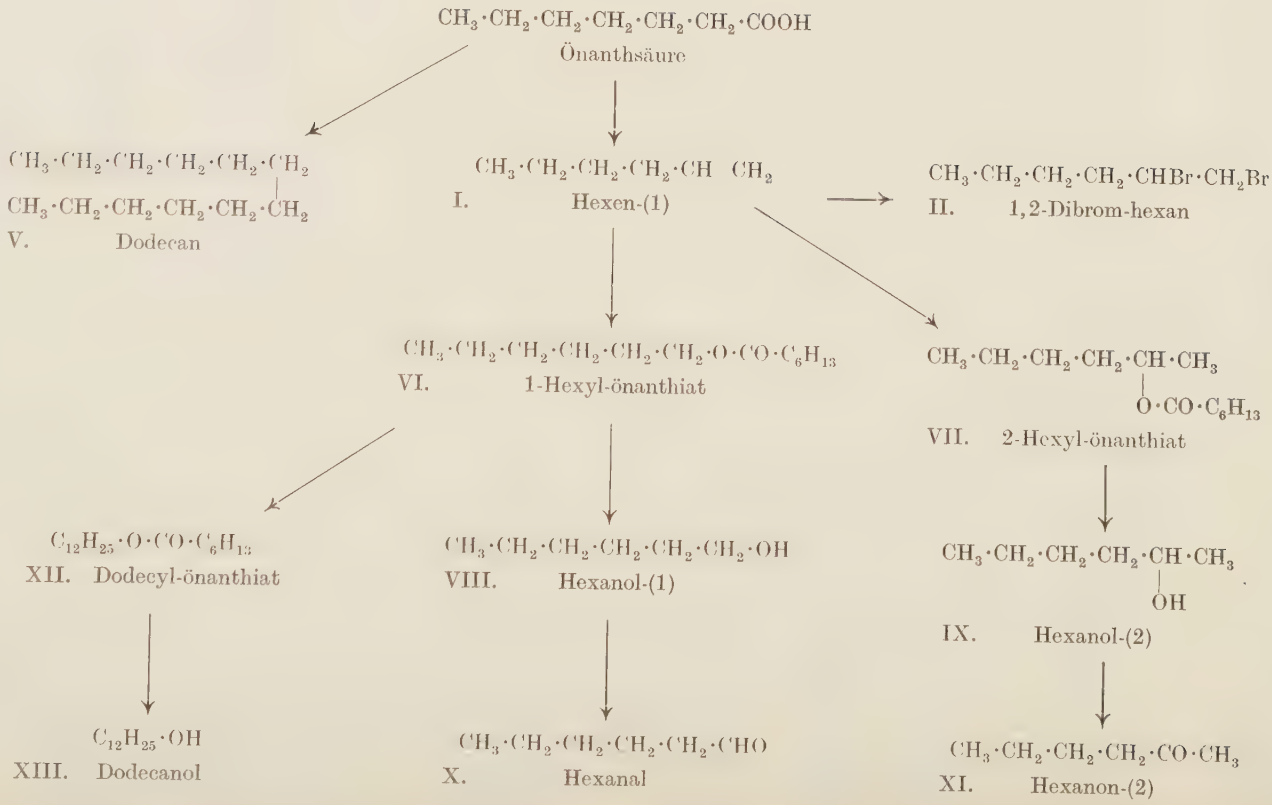
[1]) *Fr. Fichter* und *Rud. Ruegg*, Helv. **20**, 1586 (1937).

[2]) *Fr. Fichter*, Bl. [5] **1**, 1585 (1934); Peroxyde und Persäuren sind die Primärprodukte.

[3]) Vgl. *Fr. Fichter* und *Adolf Bürgin*, Helv. **14**, 90 (1931), Versuche mit Buttersäure.

[4]) Vgl. *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 89 (1930).

Tabelle 1.


CH3·CH2·CH2·CH2·CH2·CH2·COOH
Önanthsäure
CH3·CH2·CH2·CH2·CH2·CH2
CH3·CH2·CH2·CH2·CH2·CH2
V. Dodecan
CH3·CH2·CH2·CH2·CH CH2
I. Hexen-(1)
CH3·CH2·CH2·CH2·CHBr·CH2Br
II. 1,2-Dibrom-hexan
CH3·CH2·CH2·CH2·CH2·CH2·O·CO·C6H13
VI. 1-Hexyl-önanthiat
CH3·CH2·CH2·CH2·CH·CH3
O·CO·C6H13
VII. 2-Hexyl-önanthiat
C12H25·O·CO·C6H13
XII. Dodecyl-önanthiat
CH3·CH2·CH2·CH2·CH2·CH2·OH
VIII. Hexanol-(1)
CH3·CH2·CH2·CH2·CH·CH3
OH
IX. Hexanol-(2)
C12H25·OH
XIII. Dodecanol
CH3·CH2·CH2·CH2·CH2·CHO
X. Hexanal
CH3·CH2·CH2·CH2·CO·CH3
XI. Hexanon-(2)

Das aus 3 Elektrolysen erhaltene Öl wurde entsäuert, gewaschen und getrocknet und unter 15 mm Druck in zehn Fraktionen geteilt:

1) 46—58°, 0,5 cm³, riecht stechend; 2) 58—70°, 1 cm³; 3) 70—82°, 1 cm³; 4) 82 bis 92°, 3 cm³; 5) 92—98°, 12 cm³; 6) 98—102°, 3 cm³; 7) 102—110°, 2 cm³; 8) 110 bis 120°, 1,5 cm³; 9) 120—130°, 1 cm³; 10) 130—140°, 4 cm³, gelb.

Wie sich schon aus den Elektrolysen von Önanthiat allein ergeben hatte, war das Hauptprodukt auch hier Dodecan, das sich in den Fraktionen 4), 5) und 6) ansammelte. Da die Bildung von Alkyl-nitraten und von Alken-dinitraten nach allen unseren bisherigen Erfahrungen voraussetzt, dass viel Alken entsteht, so kann man bei Önanthiaten nicht auf grosse Ausbeuten an organischen Nitraten hoffen, entstanden doch nur 2 g Hexen aus ca. 155 g Önanthsäure bei der Elektrolyse von Önanthiat allein. Allerdings enthielten alle zehn Fraktionen aus der Nitrat-Misch-Elektrolyse Stickstoff, aber meist nur wenig.

Um das Dodecan sicher nachzuweisen, wurde Fraktion 5) einige Stunden mit konz. Schwefelsäure erhitzt und hierauf über Natrium destilliert; Smp. −12°, Sdp. 209°; D_{20}^{18} 0,7529. *F. Krafft*[1]) gibt an: Smp. −12°, Sdp.$_{760\text{ mm}}$ 214,5°; D_4^{20} 0,7511.

3,870; 4,725 mg Subst. gaben 11,995; 14,615 mg CO_2 und 5,420; 6,615 mg H_2O

$C_{12}H_{26}$ Ber. C 84,60 H 15,40%
Gef. „ 84,52; 84,35 „ 15,67; 15,66%

Es erwies sich nun bei der weiteren Untersuchung, dass die Isolierung einheitlicher Nitrate durch Destillation, oder einheitlicher Alkohole durch reduzierende Verseifung sehr erschwert ist einerseits durch das überall steckende Dodecan und andererseits durch die kleinen Ausbeuten. Nur aus den Fraktionen 8) bis 10) wurde ein ziemlich einheitlicher Alkohol durch reduzierende Verseifung gewonnen; Sdp.$_{12\text{ mm}}$ 116—118°. Der Analyse nach liegt wieder ein Dodecanol vor.

3,905; 4,120 mg Subst. gaben 11,025; 11,615 mg CO_2 und 5,055; 5,375 mg H_2O
3,675; 4,262 mg Subst. gaben 10,330; 11,995 mg CO_2 und 4,550; 5,295 mg H_2O

$C_{12}H_{26}O$ Ber. C 77,34 H 14,07%
Gef. „ 77,00; 76,82; 76,66; 76,76 „ 14,48; 14,60; 13,85; 13,90%

Das vorliegende Dodecanol ist vermutlich mit dem bei der Elektrolyse von Kaliumönanthiat allein erhaltenen Dodecanol identisch; die Ausbeute ist bei Gegenwart von Nitrat etwas besser.

Bei einer zweiten Reihe von Önanthiat-Nitrat-Mischelektrolysen gelang es, durch reduzierende Verseifung des Gesamtöls und durch Destillation des erhaltenen Gemisches von Alkoholen und Dodecan eine Fraktion vom Sdp.$_{740\text{ mm}}$ 145—153°, 1,5 cm³ abzutrennen, die aus Hexanol-(1) bestand:

4,010; 4,175 mg Subst. gaben 10,290; 10,705 mg CO_2 und 4,855; 5,045 mg H_2O

$C_6H_{14}O$ Ber. C 70,51 H 13,82%
Gef. „ 69,99; 69,93 „ 13,55; 13,52%

[1]) B. **15**, 1698 (1882).

Der daraus gewonnene Carbanilsäure-ester schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 42° (Lit. s. o.).

4,570; 4,075 mg Subst. gaben 11,795; 10,515 mg CO_2 und 3,495; 3,125 mg H_2O
4,460; 3,910 mg Subst. gaben 0,2504; 0,2210 cm³ N_2 (14°, 713 mm; 14°, 713 mm)

$C_{13}H_{19}O_2N$	Ber. C 70,54		H 8,66	N 6,33%
	Gef. „ 70,39; 70,37		„ 8,55; 8,58	„ 6,26; 6,31%

Die Fraktion 2) des Nitrat-Misch-Elektrolysenöls (nochmals destilliert, Sdp.$_{16\ mm}$ 60 bis 80°), in der das Hexanol-(1)-nitrat stecken müsste, wies aber einen viel zu niedrigen Stickstoffgehalt auf, nur 4,10% N statt 9,52 (ber. für $C_6H_{13}O_3N$), weil dem Hexanol-(1)-nitrat noch Hexanol-(1)-önanthiat und Dodecan beigemengt sind.

Das Hexanol aus der Nitrat-Misch-Elektrolyse gab bei der Oxydation mit Chromtrioxyd nur Hexanal, kein Hexanon; die Bildung von Hexanol-(2) tritt bei Gegenwart von Nitrat offenbar zurück.

Ein Glykol-dinitrat von der C_8- oder der C_{12}-Reihe haben wir nicht gefunden; das Hexen-(1) aus Önanthsäure reagiert offenbar nicht in diesem Sinne mit der durch die Elektrolyse aktivierten Salpetersäure.

Die Mischelektrolysen von Natriumönanthiat mit Natriumnitrat ergaben somit im Vergleich mit den Nitrat-Mischelektrolysen der niedrigeren Homologen der Fettsäurereihe nur geringe Ausbeuten an Alkyl-nitraten, und gar keine Glykol-dinitrate, weil die Synthese des Dodecans trotz der Gegenwart von Nitrat alles andere überwuchert. Am interessantesten ist die Bildung des Dodecanols, offenbar in Form seines Nitrats, das augenscheinlich durch Addition von Hexen an Hexanol-nitrat entsteht.

5. Di-önanthoyl-peroxyd und seine Zersetzung.

Da wir bei der Entdeckung des Dodecanols aus der Elektrolyse des Kaliumönanthiats uns zunächst vom Mechanismus der Bildung des synthetischen Alkohols kein Bild machen konnten, zogen wir die Möglichkeit in Betracht, dass auch hiefür wie für die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese die Peroxyde oder Persäuren die Vorstufen bilden. Darum stellten wir einige Versuche in dieser Richtung an, mit dem Ergebnis, dass die Alkoholsynthese *nicht* über das Peroxyd verläuft.

Zur Darstellung von Di-önanthoyl-peroxyd lässt man 12,1 g (1/20 Mol) Önanthsäure-anhydrid, gelöst in 25 cm³ reinem Äther, auf 8 g frisch bereitetes Bariumperoxyd-octohydrat (1/40 Mol) 3 Stunden lang auf der Schüttelmaschine einwirken. Nach Abfiltrieren des Bariumönanthiats wurde die ätherische Lösung im Vakuum verdunstet; es hinterblieb ein farbloses, widerlich riechendes Öl, das sich in der Schmelzpunktskapillare bei ca. 88° unter Aufschäumen zersetzte.

0,2153; 0,1944 g Subst. mit Kaliumjodid in essigsaurer Lösung 12 Stunden gestanden, verbrauchten 16,30; 14,70 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$

$C_{14}H_{26}O_4$	Ber. O 6,19	Gef. O	6,06; 6,05%
		Peroxydgehalt „	97,90; 97,74%

4,200; 3,227 mg Subst. gaben 10,030; 7,685 mg CO_2 und 3,855; 2,975 mg H_2O

$C_{14}H_{26}O_4$	Ber. C 65,07	H	10,15%
	Gef. „ 65,13; 64,95	„	10,27; 10,31%

Explosive Zersetzung des Di-önanthoyl-peroxyds. Mengen von 0,1—0,2 g Peroxyd, in einem dünnwandigen Glaskügelchen eingeschmolzen, wurden in einer kleinen mit Feinregulierhahn versehenen Stahlbombe durch rasches Erhitzen in einem 250° heissen Ölbad zur Explosion gebracht und dann die Stahlbombe sofort abgekühlt.

Die Gase aus der Bombe wurden hierauf langsam herausgelassen und nach dem Trocknen durch gewogene Natronkalkröhren durchgesandt; hinter diesen kam noch ein mit Brom in Kaliumbromid beschicktes Absorptionsrohr, in welchem sich jedoch nichts ansammelte, wodurch das Fehlen ungesättigter Kohlenwasserstoffe erwiesen ist. Wir führen zwei von zehn Versuchen an:

0,3631; 0,2904 g Peroxyd gaben 0,1179; 0,0943 g CO_2

$C_{14}H_{26}O_4$ Ber. CO_2 34,08 Gef. CO_2 32,47; 32,47%

Ausbeute „ 95,27; 95,27%

Der flüssige Rückstand in der Bombe (nach der Zersetzung von ca. 1,8 g Peroxyd) wurde mit Äther herausgeholt und destilliert; die Hauptmenge, 1,12 g (Ausbeute 94% der Theorie) siedete von 92—95° unter 15 mm und wurde weder durch konz. Schwefelsäure noch durch Natriummetall angegriffen. Das farblose Öl zeigte nach Behandlung mit diesen Reagentien Sdp.$_{742\,mm}$ 212—214°, Smp. −12°, in Übereinstimmung mit den Angaben *F. Krafft*'s (s. o.) für Dodecan.

Aus den angeführten Bestimmungen geht hervor, dass die explosive Zersetzung des Di-önanthoyl-peroxyds sozusagen ausschliesslich nach der Gleichung.

$$C_{14}H_{26}O_4 = 2\ CO_2 + C_{12}H_{26}$$

erfolgt.

Langsame Zersetzung von Di-önanthoyl-peroxyd. Aus verschiedenen früheren Untersuchungen in unserem Laboratorium weiss man, dass die explosive Zersetzung der Di-acidyl-peroxyde der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese entspricht, während die allmähliche Zersetzung mehr der Alkoholsynthese von *H. Hofer* und *M. Moest* gleicht[1]).

12,2 g Di-önanthoyl-peroxyd liessen wir innerhalb 2 Stunden in einen kleinen Destillierkolben tropfen, der in einem Glycerinbad auf 80—85° erwärmt wurde. Es trat eine ganz regelmässige Gasentwicklung ein. Der flüssige Rückstand im Kolben wurde fraktioniert destilliert.

1) Sdp.$_{741\,mm}$ 125—140°, 0,67 g; 2) Sdp.$_{741\,mm}$ 142—159°, 0,46 g; 3) Sdp.$_{15\,mm}$ 91—114°, 2,05 g; 4) Sdp.$_{15\,mm}$ 115—125°, 2,55 g; 5) Sdp.$_{0,3\,mm}$ 88—90°, 0,2 g; 6) Sdp.$_{0,01\,mm}$ 120—126°, 0,55 g.

Fraktion 1) enthielt Hexanol-(2); sie gab die Jodoformreaktion und wurde durch Chromtrioxyd zu Hexanon-(2) oxydiert, dessen Semicarbazon bei 122° schmolz, vgl. Abschnitt 2.

Fraktion 2) enthielt Hexanol-(1) und gab mit Phenylisocyanat den Carbanilsäureester vom Smp. 42°.

Fraktion 3) und 4) bestanden hauptsächlich aus Dodecan.

Fraktion 5) (zu wenig Substanz, um verarbeitet zu werden).

Fraktion 6) war Önanthsäure-hexylester.

5,210; 4,815 mg Subst. gaben 13,820; 12,775 mg CO_2 und 5,385; 4,975 mg H_2O

$C_{13}H_{26}O_2$ Ber. C 72,84 H 12,23%

Gef. „ 72,35; 72,36 „ 11,57; 11,56%

[1]) z. B. *Fr. Fichter* und *R. Zumbrunn*, Helv. **10**, 874 (1927).

Die langsame Zersetzung des Di-önanthoyl-peroxyds hat also, ausser dem auch hier als Hauptprodukt entstehenden Dodecan, dieselben Alkohole und Ester geliefert wie die in Abschnitt 2 beschriebene Elektrolyse; doch fanden wir keine Andeutung des Dodecanols, das demgemäss ein spezifisches Elektrolysenprodukt ist und nach dem oben (Abschnitt 3) geschilderten Mechanismus entsteht.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse.

a) Die Elektrolyse von Mischungen von Natriumönanthiat mit Natriumnitrat ergab neben Dodecan, das als Hauptprodukt entsteht, Hexanol-(1)-nitrat und ein Dodecanol-nitrat.

b) Die Ausbeuten an diesen Nitraten sind bedeutend niedriger als bei der Propionsäure, der Buttersäure und der Valeriansäure, weil die notwendige Vorstufe, das Hexen, bei der Önanthiat-Elektrolyse, die auch in bicarbonatalkalischer Lösung zu 90% als *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese verläuft, nur in untergeordneter Menge entsteht.

c) Die nur durch ältere Untersuchungen bekannt gewordene und nicht erschöpfend untersuchte Elektrolyse des Kaliumönanthiats wurde gründlich und in grossangelegten Versuchen neu studiert und ergab neben Dodecan, Hexen-(1), Hexanol-(1), Hexanal, Hexanol-(2), Hexanon, und ein (tert.) Dodecanol, das vermutlich identisch ist mit dem Dodecanol aus der Misch-Elektrolyse mit Nitrat. Die verschiedenen Produkte wurden durch Derivate charakterisiert.

d) Di-önanthoyl-peroxyd, aus Önanthsäure-anhydrid und Bariumperoxyd dargestellt, gibt bei der explosiven Zersetzung Kohlendioxyd mit über 95% Ausbeute und Dodecan mit über 94% Ausbeute. Bei langsamer Zersetzung liefert Di-önanthoyl-peroxyd neben viel Dodecan Hexanol-(1) und Hexanol-(2) sowie Hexyl-önanthiat, aber kein Dodecanol.

e) Auf Grund aller dieser Beobachtungen wird eine Hypothese über die Bildung des Dodecanols bei der Elektrolyse der Önanthiate für sich oder in Mischung mit Nitraten aufgestellt, wonach sich Hexen (unter dem Einfluss der Anode?) an Hexyl-nitrat oder an Hexyl-önanthiat addiert zu einem Dodecanol-ester, der bei der Verseifung Dodecanol liefert.

Curriculum vitae.

Ich, *Oskar Leupin* von Basel, wurde als Sohn des Oskar Leupin, Bankprokurist, und seiner Gattin Karolina, geb. Neu am 3. Juni 1911 in Lörrach (Deutschland) geboren. Ich besuchte in Basel die Primarschule, die untere Realschule und die erste Klasse der obern Realschule. Am 21. Mai 1928 trat ich bei der Firma Brown Boveri & Cie. in Münchenstein ein, absolvierte eine dreijährige Lehrzeit als Wickler, die mit der Lehrlingsprüfung ihren Abschluss fand. Nebenher bereitete ich mich durch Selbststudium auf das Maturitätsexamen vor, das ich im September 1931 bestand.

Darauf begann ich meine Chemiestudien in der Anstalt für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand im November 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Ende Wintersemester 1933/34 bis Ende Wintersemester 1934/35 arbeitete ich auf dem Gebiet der organischen Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im März 1935 legte ich das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im Februar 1938 ihren Abschluss fand.

Meine Teilexamina in physikalischer Chemie (Oktober 1935), in Mineralogie (April 1936) und in Experimentalphysik (Juli 1936) bestand ich bei den Herren Professoren A. L. Bernoulli, M. Reinhart und A. Hagenbach.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Berger, Bernoulli, Buchner, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Leuthardt, Miescher, Ostrowski, Reinhart, Ruggli, Rupe, Senn, Spiess und Wehrli.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Meinen besondern Dank aber spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für die vielen wertvollen Ratschläge und Anregungen aus.